

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





JP57171965

INVESTOR IN PEOPLE

PN - JP57171965 A 19821022  
PD - 1982-10-22  
PR - JP19810055483 19810415  
OPD- 1981-04-15

TI - NOVEL **PROSTAGLANDIN** INTERMEDIATE AND ITS PREPARATION

IN - YUU TAKESHI; Ooba Takeo; SAKAUCHI KIYOSHI; TANAKA TOSHIO; OKAMURA NORIAKI;  
WATANABE KENZOU; HAZATO ATSUO; KUROZUMI SEIJI; HOSHINA KENJI; YAMAZAKI NOBORU  
PA - TEIJIN LTD  
IC - A61K31/045 ; A61K31/12 ; C07C177/00 ; C07D307/93

© WPI / DERWENT

TI - **Prostaglandin** intermediates - for e.g. 4-thia-**prostaglandin** (E1) and (I1) cpds.

PR - JP19810055483 19810415

PN - JP57171965 A 19821022 DW198248 008pp  
- JP1040813B B 19890831 DW198939 000pp

PA - (TEIJ ) TEIJIN LTD

IC - A61K31/04 ; C07C29/13 ; C07C35/06 ; C07C45/69 ; C07C49/39 ; C07C177/00 ; C07D307/93 ; C07D309/12 ; C07F7/18

AB - J57171965 Novel **prostaglandin** intermediates have formula (I). (R1 is 1-10C (cyclo)alkyl; R2 is H or methyl, R3 and R4 are H or protective gp. Y is (:O) or (-H)(-OH). Pref. R1 is pentyl, hexyl, 2-methylhexyl or cyclohexyl and R2 is H. Pref. R3 and R4 are t-butyldimethylsilyl, tetrahydropyrane-2-yl, (1S,5R)-6,6-dimethyl-3-oxa-4-oxo-bicyclo (3.1.0)hexane-2-yl or (1R,5S)-6,6-dimethyl-3-oxa-4-oxobicyclo (3.1.0)hexane-2-yl).

- ((I)Y=:O) may be produced by treating cyclopentenones of formula (II) (R4-1 is protective gp), with organic copper cpd. of formula (III-I) (R3-1 is protective gp.; phenylthio or 1-pentynyl) and deprotecting, if necessary.

- ((I)Y=(-H)(-OH)) may be produced by subjecting ((I)Y=:O) to reduction and deprotecting, if necessary.

OPD- 1981-04-15

AN - 1982-03444J [48]

© PAJ / JPO

PN - JP57171965 A 19821022  
PD - 1982-10-22  
AP - JP19810055483 19810415  
IN - YUU TAKESHI; others: 09  
PA - TEIJIN KK

TI - NOVEL **PROSTAGLANDIN** INTERMEDIATE AND ITS PREPARATION

AB - NEW MATERIAL: The **prostaglandin** intermediate of formula (I) (R<1> is 1-10C alkyl or cycloalkyl; R<2> is H or methyl; R<3> and R<4> are H or protective group; Y is O, etc.).

- EXAMPLE 2-Allyl-3-[3'(S)-t-butyldimethylsiloxy-1'-octenyl]-4-t-butyldimethylsiloxy-cyclopentanone.

- USE: Intermediate of **prostaglandin**, which can be converted to the novel 4-thiaprostaglandin E1 of formula II and 4-thiaprostaglandin I1 of formula III.

PROCESS: The compound of formula I wherein Y=O can be prepared by reacting the cyclopentenone compound of formula IV (R<4-1> is protective group) with the organic copper compound of formula V (R<3-1> is protective group; X is phenylthio, etc.) or formula VI, and if necessary, eliminating the protective groups.

SI - A61K31/045 ; A61K31/12  
I - C07C177/00 ; C07D307/93

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭57-171965

③ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 177/00

識別記号  
1 0 4  
1 0 6

庁内整理番号  
6561-4H  
6561-4H  
7043-4C  
6408-4C  
6408-4C

④ 公開 昭和57年(1982)10月22日

C 07 D 307/93  
// A 61 K 31/045  
31/12

発明の数 3  
審査請求 未請求

19528

(全 8 頁)

⑤ 新規プロスタグランジン中間体およびその製造法

- ⑥ 特 願 昭56-55483  
⑦ 出 願 昭56(1981)4月15日  
⑧ 発 明 者 融健  
八王子市谷野町973-69  
⑨ 発 明 者 大場丈夫  
日野市多摩平3-18-4  
⑩ 発 明 者 坂内清  
日野市旭が丘2-33-14  
⑪ 発 明 者 田中利男

日野市多摩平5-15-6

- ⑫ 発 明 者 岡村憲明  
調布市仙川町1-31-1  
⑬ 発 明 者 渡辺兼三  
日野市多摩平3-5-18  
⑭ 発 明 者 羽里篤夫  
日野市多摩平3-5-18  
⑮ 出 願 人 帝人株式会社  
大阪市東区南本町1丁目11番地  
⑯ 代 理 人 弁理士 前田純博  
最終頁に続く

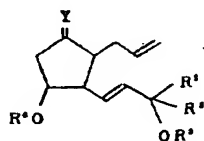
明 細 書

1. 発明の名称

新規プロスタグランジン中間体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 下記式 [I]



..... [I]

[ 式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基もしくはシクロアルキル基、R<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一もしくは異なり水素原子又は保護基を表わし、Yは  $\text{O}=\text{C}$  又は  $\text{H}-\text{C}(\text{OH})_2$  を表わす。 ]

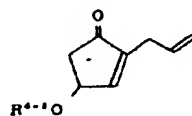
で表わされる新規プロスタグランジン中間体。

2. R<sup>1</sup>がベンチル基、ヘキシル基、2-メチルヘキシル基又はシクロヘキシル基であり、R<sup>2</sup>が水素原子である特許請求の範囲第1項記載の新規プロスタグランジン中間体。

3. R<sup>1</sup>がベンチル基であり、R<sup>2</sup>がメチル基である特許請求の範囲第1項記載の新規プロスタグランジン中間体。

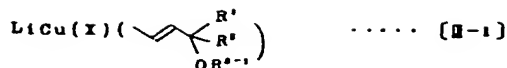
4. R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がヒープチルジメチルシリル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、(1R,5R)-6,6-ジメチル-3-オキサ-4-オキソビシクロ[3.1.0]ヘキサ-2-イル基又は(1R,5R)-6,6-ジメチル-3-オキサ-4-オキソビシクロ[3.1.0]ヘキサ-2-イル基である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項記載の新規プロスタグランジン中間体。

5. 下記式 [II]



..... [II]

[ 式中、R<sup>3</sup>は保護基を表わす。 ]  
で表わされるシクロペンタノン類と下記式 [II-1]

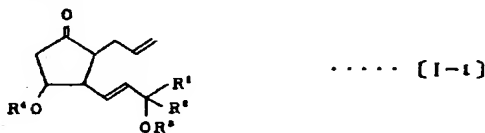


〔式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2$ は上記定義に同じであり、 $\text{R}^{3-1}$ は保護基、 $\text{X}$ は基  $\text{---}\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{---}\text{OR}^{3-1}$ 、フェニル、テオ基又は1-ペンテニル基を換わす。〕

あるいは下記式〔II-2〕



〔式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^{3-1}$ は上記定義に同じである。〕  
で表わされる有機銅化合物とを反応せしめ、  
次いで必要に応じて脱保護することを特徴と  
する下記式〔I-1〕

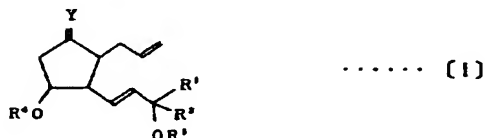


〔式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ は上記定義に同じである。〕

びその製造法に関する。

生体内に広く存在するといわれているプロスタグランジン類化合物は、その特異な生理活性の故に、プロスタグランジン誘導体を合成し、新たな薬物を発見しようとする試みが、広く行なわれている。こうした状況にあつて、薬物を探索するに当たり新たなプロスタグランジン誘導体の探索が必要となるが、新規な合成中間体を開発することは、これまで知られていないプロスタグランジン誘導体を得るために非常に重要である。

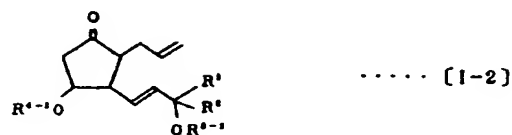
しかして本発明によれば、下記式〔I〕



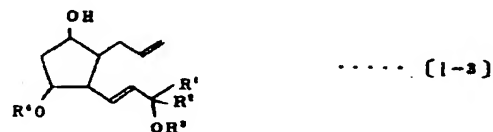
〔式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～10のアルキル基もしくはシクロアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^3, \text{R}^4$ は同一もしくは異なり水素原子又は保護基を換わし、 $\text{Y}$ は  $\text{O}$  又は  $\text{H}, \text{OH}$  を

で表わされる新規プロスタグランジン中間体の製造法。

6. 下記式〔I-2〕



〔式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^{3-1}, \text{R}^{4-1}$ は上記定義に同じである。〕  
で表わされるシクロペンタノン類を還元反応せしめ、次いで必要に応じて脱保護することを特徴とする下記式〔I-3〕



〔式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ は上記定義に同じである。〕  
で表わされる新規プロスタグランジン中間体の製造法。

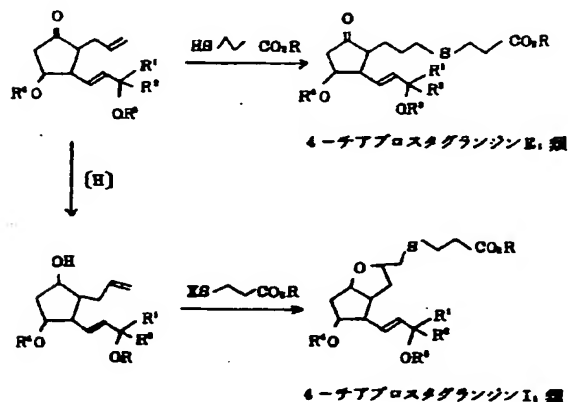
発明の詳細な説明

本発明は新規プロスタグランジン中間体およびその製造法に関する。

〔表わす、

で表わされる新規プロスタグランジン中間体が提供される。

かかる新規プロスタグランジン中間体を用いることによつて下図で示される如く優れた薬理作用を有する新規な4-チアプロスタグランジンE<sub>1</sub>類あるいは4-チアプロスタグランジンI<sub>1</sub>類に導びくことができ、それ故に本発明の新規プロスタグランジン中間体は極めて有用な化合物である。



〔上記一般式中、Rは低級アルキル基、Xは塩素原子を換わす。〕

本発明の上記式〔I〕で表わされる新規プロスタグランジン中間体において、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基もしくはシクロアルキル基であり、特に好ましいものとしては、ペンチル基、ヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基である。R<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同一もしくは異なり、水素原子又は保護基である。保護基として特に好ましくは、*tert*-ブチルジメチルシリル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、(1R, 5R)-6-ジメチル-3-オキサ-4-オキソビシクロ[3.1.0]ヘキササン-2-イル基、(1R, 5R)-6-ジメチル-3-オキサ-4-オキソビシクロ[3.1.0]ヘキササン-2-イル基が挙げられる。Xは $\text{O}=\text{C}$ 又は $\text{HO}-\text{C}=\text{R}$ を換わす。

上記式〔I〕の新規プロスタグランジン中間体においてはその分子中に11<12の不飽和炭素原子を有しているが、本発明においてはそれら

らの不飽和炭素原子のR配置あるいはS配置あるいはそれらの任意の割合の混合物を包含する。

本発明の新規プロスタグランジン中間体の好ましい具体例を示すと以下ようになる。

2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-1'-オクタニル)-4-*tert*-ブチルジメチルシロキシシクロペンタノン、

2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-1'-ノネニル)-4-*tert*-ブチルジメチルシロキシシクロペンタノン、

2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-5'(*trans*)-メチル-1'-ノネニル)-4-*tert*-ブチルジメチルシロキシシクロペンタノン、

2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-3'-メチル-1'-オクタニル)-4-*tert*-ブチルジメチルシロキシシクロペンタノン、

2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-3'-シクロヘキシル-1'-プロペ

ニル)-4-*tert*-ブチルジメチルシロキシシクロペンタノン、

2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-1'-オクタニル)-4-*tert*-ブチルジメチルシロキシシクロペンタノール、

2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-1'-ノネニル)-4-*tert*-ブチルジメチルシロキシシクロペンタノール、

2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-5'(*trans*)-メチル-1'-ノネニル)-4-*tert*-ブチルジメチルシロキシシクロペンタノール、

2-アリル-3-(3'-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-3'-メチル-1'-オクタニル)-4-*tert*-ブチルジメチルシロキシシクロペンタノール、

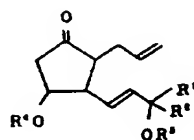
2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-3'-シクロヘキシル-1'-プロペニル)-4-*tert*-ブチルジメチルシロキシシクロペンタノール、

2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-1'-オクタニル)-4-((1'R, 5'R)-6'-ジメチル-3'-オキサ-4'-オキソビシクロ[3.1.0]ヘキササン-2-イル)シクロペンタ-2-エノン、

2-アリル-3-(3'(*trans*)-*tert*-ブチルジメチルシロキシ-1'-オクタニル)-4-((1'R, 5'S)-6'-ジメチル-3'-オキサ-4'-オキソビシクロ[3.1.0]ヘキササン-2-イル)シクロペンタノール、

などである。

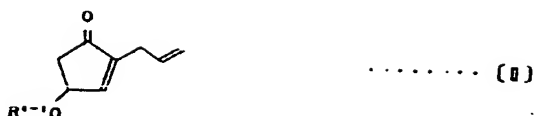
しかして本発明の新規プロスタグランジン中間体のうちでXが $\text{O}=\text{C}$ である下記式〔I-1〕



.....〔I-1〕

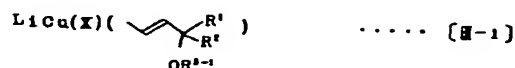
〔式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>は上記定義に同じである。〕  
で表わされる新規プロスタグランジン中間体は

下記式 [I]

〔式中、 $R^{n-1}$ は保護基を表わす。〕

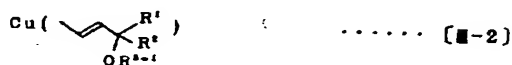
で表わされるシクロペンタノン類と下記式

[II-1]



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は上記定義に同じであり、 $R^{n-1}$ は保護基、 $X$ は基  $\begin{array}{c} R^1 \\ \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \\ R^2 \\ | \\ OR^{n-1} \end{array}$ 、フェニルチオ基又は1-ペンチニル基を表わす。〕

あるいは下記式 [II-2]

〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{n-1}$ は上記定義に同じである。〕

で表わされる有機銅化合物とを反応せしめ、次

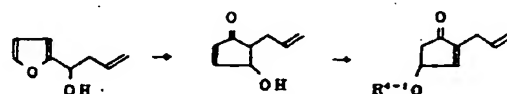
される有機銅化合物が好適に用いられる。その使用量は、シクロペンタノン類に対して、1.0～1.5倍モル用いられ、反応温度は $-80^{\circ}\sim-10^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $-78^{\circ}\text{C}\sim-20^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

反応は通常、シクロペンタノン類を有機溶媒に溶解した溶液を、有機溶媒に溶解した有機銅化合物に添加し、攪拌することにより達成される。ここで用いられる有機溶媒としては、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ヘキサメチルホスホラストリアミド、ローブチルホスフィン、ヘキサメチルホスホリフクトリアミドが、一種又は混合溶媒として好適に挙げられる。

反応は、通常薄層クロマトグラフィーによつて出発原料であるシクロペンタノン類の消失をもつて終点とするが、0.5時間～3時間行えば十分である。常法により後処理を行い、得られた生成物を更に精製する為には、カラムクロマトグラフィー、板状クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーを用いればよい。

いで必要に応じて脱保護することによつて得られる。

本発明の新規プロスタグランジン中間体 [I-1] を製造する際に用いられる上記式 [I] で表わされるシクロペンタノン類は、本発明者らが別途出願した様に、フラン誘導体から製造することが出来る。(下図参照)



上記式 [I] で表わされるシクロペンタノン類は、4(4)-シクロペンタノン類又はその鏡像体すなわち4(5)-シクロペンタノン類あるいはそれらの任意の割合の混合物を包含する。シクロペンタノン類を有機銅化合物と反応せしめることにより1,4-付加反応が起こり、[I-1] で表わされる本発明のプロスタグランジン中間体を製造することが出来る。

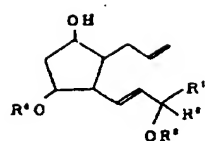
有機銅化合物としては前記式 [II-1] で表わされる有機銅化合物あるいは前記式 [II-2] で表わ

ないで必要に応じて保護基を脱離することとできる。保護基がヒープチルジメチルシリル基、2-アトラヒドロピラニル基の場合には例えば公知の酢酸-水-アトラヒドロフラン系を用いることができる。またヒープチルジメチルシリル基はアトラヒドロピラニルアンモニウムフルオリド-トリエチルアミン系によつても好適に行なわれる。保護基が(1R, 5R)-6,6-ジメチル-3-オキサ-4-オキソビシクロ[3.1.0]ヘキサン-2-イル基あるいは(1R, 5R)-6,6-ジメチル-3-オキサ-4-オキソビシクロ[3.1.0]ヘキサン-2-イル基の場合には、水と水と混合する有機溶媒例えばジオキサン、テトラヒドロフランとの混合物中で加熱することによつて容易に脱保護し得る。

かくして上記式 [I-1] で表わされる新規プロスタグランジン中間体を得られる。

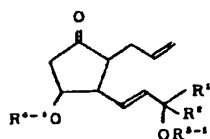
また上記式 [I] において $Y$ が $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \\ OH \end{array}$ である下記式 [I-2]





..... [1-3]

[式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4$ は上記定義に同じである。]  
 て表わされる新規プロスタグランジン中間体は、  
 上記した有機銅化合物との反応の後に得られる  
 下記式 [1-2]



..... [1-2]

[式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4$ は上記定義に同じである。]  
 て表わされるシクロペントノン類を還元反応せ  
 しめ、次いで必要に応じて脱保護することによ  
 つて得られる。

ここで用いられる還元剤としては、リチウム  
 アルミニウムハイドライド、ナトリウムボロハ  
 イドライド、亜鉛ボロハイドライドなどが挙げ

られるがカルボニルの還元を出来るだけ立体選  
 択的に進行させα-ヒドロキシ体を得るために  
 は、特にLi-セレクトライド(リチウムトリ-  
 sec-ブチルボロハイドライド)、K-セレクト  
 ライド(カリウムトリ-sec-ブチルボロハ  
 イドライド)、KB-セレクトライド(カリウム  
 トリスアミルボロハイドライド)などのかさ高  
 い基を有した還元剤を用いるのが好ましい。

該還元反応は、テトラヒドロフラン、エチル  
 エーテル、ジオキサンなどの有機溶媒中で好適  
 に行なわれ、反応温度は、 $-80^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、  
 特に反応を立体選択的に行なわせるには $-80^{\circ}\text{C}$   
 $\sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うのが好ましく、反応  
 時間は5分から3時間位で完結する。かかる還  
 元反応の後に、必要に応じて前述したと同様の  
 脱保護反応に付し、上記式 [1-1] で表わされる  
 新規プロスタグランジン中間体を得られる。

かくして得られた式 [1] で表わされる新規  
 プロスタグランジン中間体医薬品として有用な  
 プロスタグランジン銅化合物に導びき得る極めて

有用な中間体であり、本発明の中間体を用いれ  
 ば、従来全く知られていなかった前記した新し  
 いプロスタグランジン誘導体を製造することが  
 可能となり、本発明は新しい性質をもつた医薬  
 品の合成に十分寄与することが出来る。

以下、本発明を実施例で説明するが、もとよ  
 り、本発明はこれらに限定されるものではない、

## 実施例 1

3-(8)-ヒ-ブチルジメチルシロキシン-1-ヨ  
 ウド-1-オクタン12.9gのエーテル20ml  
 溶液を $-70^{\circ}\text{C}$ に冷却しヒ-ブチルリチウム  
 (1.2Mヘキサン溶液)5.63mlを加え、2時  
 間攪拌した。ついで、フェニルチオ銅0.60g  
 とヘキサメチルホスホラストリアミド1.3mlと  
 のエーテル5ml溶液を滴下し、1時間反応させ  
 た。同温度で、2-アリル-3-(3'(8)-ヒ-ブチルジ  
 メチルシロキシシクロペンタ-2-エノン0.8  
 gのエーテル5ml溶液を加え、 $-70^{\circ}\text{C}$ で1時間  
 攪拌した後、 $-40^{\circ}\text{C}$ で3時間反応させた。エ

ーテル100mlを加え $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ で洗浄  
 後、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウ  
 ムで乾燥後減圧留去し、油状物を得た。カラム  
 クロマトグラフィー(シクロヘキサン/酢酸エ  
 チル97:3)にて精製し775mgの2-アリ  
 ル-3-(3'(8)-ヒ-ブチルジメチルシロキシ  
 -1'-オクタニル)-4-ヒ-ブチルジメチル  
 シロキシシクロペンタノンを得た。

このもののnmr( $\text{CDCl}_3$ )スペクトルは

$\delta$ : 0.95(2H, s), 1.0-2.0(8H, m),  
 2.0-2.5(6H, m), 3.8-4.3(2H,  
 m), 4.7-5.9(3H, m), 5.43(2H,  
 m)であつた。

## 実施例 2

3-(8)-ヒ-ブチルジメチルシロキシン-1-ヨ  
 ウド-1-ノネン14gから実施例1と同様に  
 反応して2-アリル-3-(3'(8)-ヒ-ブチルジ  
 メチルシロキシ-1'-ノネニル)-4-ヒ-  
 ブチルジメチルシロキシシクロペンタノン900

得を得た。

このもののnmr (CDCl<sub>3</sub>) スペクトルは

δ : 0.88 (21H), 1.0-2.0 (10H),  
2.0-3.0 (6H), 3.8-4.3 (2H),  
4.7-5.9 (3H), 5.45 (2H)

であつた。

#### 実施例 3

3-(3'-ヒ-ブチルジメチルシロキシ-1-ヨ-  
ド-5(β)-メチル-1-ノネン 720 ㎎ から  
実施例 1 と同様にして 2-アリル-3-(3'(β)-  
ヒ-ブチルジメチルシロキシ-5'(β)-メチル  
-1'-ノネニル)-4-ヒ-ブチルジメチルシ  
ロキシシクロペンタノン 300 ㎎ を得た。

このもののnmr (CDCl<sub>3</sub>) スペクトルは

δ : 0.90 (24H), 1.1-3.0 (15H),  
3.70-4.25 (2H), 4.7-5.9 (3H),  
5.44 (2H)

であつた。

得を得た。

このもののnmr (CDCl<sub>3</sub>) スペクトルは

δ : 0.88 (18H), 1.1-3.0 (17H),  
3.85-4.30 (2H), 4.7-5.9 (3H),  
5.45 (2H)

であつた。

#### 実施例 4

実施例 1 で得た 2-アリル-3-(3'(β)-ヒ-  
ブチルジメチルシロキシ-1'-オクタニル)  
-4-ヒ-ブチルジメチルシロキシシクロペン  
タノン 80 ㎎ のナトラヒドロフラン 40 ㎎ 溶液  
を -65° に冷却し、L-セレクトライド (10  
M 溶液) 0.2 ㎎ を徐々に加えた。反応は 5 分後  
には終結していた、15 分後、水 1.4 ㎎ を加え、  
酢酸エチル (3×30 ㎎) で抽出し、有機層を  
飽和塩化アンモニウム水、ついで飽和食塩水で  
洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥してから減  
圧留去し、油状物を得た。薄層クロマトグラフ  
イー (シクロヘキサン/酢酸エチル 9/1) で

#### 実施例 4

3-ヒ-ブチルジメチルシロキシ-1-ヨ-  
ド-3-メチル-1-オクタニル 480 ㎎ から実  
施例 1 と同様にして 2-アリル-3-(3'(β)-  
ヒ-ブチルジメチルシロキシ-3'-メチル-1'-  
オクタニル)-4-ヒ-ブチルジメチルシロキ  
シシクロペンタノン 800 ㎎ を得た。

このもののnmr (CDCl<sub>3</sub>) スペクトルは

δ : 0.88 (21H), 1.25 (3H, s),  
1.1-2.0 (14H), 3.95-4.1 (1H),  
4.7-5.9 (3H), 5.50 (2H)

であつた。

#### 実施例 5

3(β)-ヒ-ブチルジメチルシロキシ-3-シ  
クロヘキシル-1-ヨ-ド-1-プロペン 130  
㎎ から実施例 1 と同様にして 2-アリル-3-  
(3'(β)-ヒ-ブチルジメチルシロキシ-3'-シ  
クロヘキシル-1'-プロペニル)-4-ヒ-ブ  
チルジメチルシロキシシクロペンタノン 825

精製し、50 ㎎ の 2-アリル-3-(3'(β)-ヒ-  
ブチルジメチルシロキシ-1'-オクタニル)  
-4-ヒ-ブチルジメチルシロキシシクロペン  
タノールを得た。

このもののnmr (CDCl<sub>3</sub>) スペクトルは

δ : 0.85 (21H), 1.0-2.8 (15H),  
3.7-4.3 (3H), 4.7-5.0 (5H)

であつた。

#### 実施例 7

2-アリル-3-(3'(β)-ヒ-ブチルジメチ  
ルシロキシ-1'-ノネニル)-4-ヒ-ブチル  
ジメチルシロキシシクロペンタノン 450 ㎎ から  
実施例 4 と同様にして 390 ㎎ の 2-ア  
リル-3-(3'(β)-ヒ-ブチルジメチルシロキ  
シ-1'-ノネニル)-4-ヒ-ブチルジメチル  
シロキシシクロペンタノールを得た。

このもののnmr (CDCl<sub>3</sub>) スペクトルは

δ : 0.85 (21H), 1.0-2.0 (10H),  
2.0-3.0 (7H), 3.8-4.35 (3H),

47-50 (5H)

であつた。

## 実施例 8

2-アリル-3-(3'(B)- $\epsilon$ -ブチルジメチ~~ルシロキシ-3'(B)-メチル-1'-ノネニル)~~

4- $\epsilon$ -ブチルジメチルシロキシシクロペンタ  
ノン100gを用いて実施例6と同様に反応さ  
せて、66gの対応するアルコール体を得た。

このもののnmr (CDCl<sub>3</sub>) スペクトルは

$\delta$  : 0.9 (24H), 1.1-2.0 (16H),  
2.75-4.30 (3H), 4.7-5.9 (3H),  
5.48 (2H)

であつた。

## 実施例 9

2-アリル-3-(3'- $\epsilon$ -ブチルジメチルシ  
ロキシ-3'-メチル-1'-オクタニル)-4-  
 $\epsilon$ -ブチルジメチルシロキシシクロペンタノン  
280gを実施例6と同様に処理して、対応す

## 実施例 11

3(B)- $\epsilon$ -ブチルジメチルシロキシ-1-ヨ  
ード-1-オクタン13gから実施例1と同様  
にしてビニルリチウム銅を生成し、-70°で  
2-アリル-4-( (1'R, 5'B) -6',6'-ジ  
メチル-3'-オキサ-4'-オキソピシリロ [3  
10] ヘキサ-2-イル) シクロペンタ-2-  
エノン0.8gのエーテル5ml溶液を加え、実  
施例1と同様に反応、処理して550gの2-  
アリル-3-(3'(B)- $\epsilon$ -ブチルジメチルシロ  
キシ-1'-オクタニル)-4-( (1'R, 5'B) -  
6',6'-ジメチル-3'-オキサ-4'-オキソピ  
シロ [310] ヘキサ-2-イル) シクロ  
ペンタ-2-エノンを得た。

このもののnmr (CDCl<sub>3</sub>) スペクトルは

$\delta$  : 0.85 (21H, s), 1.0-2.0 (8H),  
1.18 (3H, s), 1.20 (3H, s),  
2.03 (2H, s), 2.8-4.3 (2H, m),  
4.7-5.9 (3H, m), 5.25 (1H, s),  
5.45 (2H, m)

るアルコール体230gを得た。

このもののnmr (CDCl<sub>3</sub>) スペクトルは

$\delta$  : 0.88 (21H), 1.20 (3H), 1.1-  
2.0 (15H), 2.8-4.2 (2H),  
4.7-5.9 (3H), 5.50 (2H)

であつた。

## 実施例 10

2-アリル-3-(3'(B)- $\epsilon$ -ブチルジメチ  
ルシロキシ-3'-シクロヘキシル-1'-プロペ  
ニル)-4- $\epsilon$ -ブチルジメチルシロキシシク  
ロペンタノン490gを実施例6と同様に処理  
して、対応するアルコール体350gを得た。

このもののnmr (CDCl<sub>3</sub>) スペクトルは

$\delta$  : 0.88 (18H), 1.1-2.0 (18H),  
2.8-4.4 (3H), 4.7-5.9 (3H),  
5.42 (2H)

であつた。

であつた。

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前田 純 博



第1頁の続き

- ⑦発 明 者 黒住精二  
日野市多摩平5-20-2
- ⑦発 明 者 保科憲二  
日野市多摩平3-5-18
- ⑦発 明 者 山崎登  
日野市多摩平3-5-18